

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-199491

(43)Date of publication of application : 30.08.1991

(51)Int.Cl.

D21H 19/38

D21H 17/67

(21)Application number : 01-344299

(71)Applicant : KANZAKI PAPER MFG CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1989

(72)Inventor.: YASUDA HIROMICHI
FUKUDA SHIGEHIO
ODA KATSUHIRO

(54) PRODUCTION OF COATED PAPER FOR PRINTING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject coated paper, useful as paper for pamphlets, calendars, etc., and excellent in rigidity, gloss, smoothness, etc., by preparing pulp fiber, blending sizes, fillers, etc., therewith, forming a sheet of paper and coating the resultant base paper with a coating composition consisting essentially of a pigment and adhesive.

CONSTITUTION: The objective paper obtained by preparing pulp fiber into a slurry, blending various internal sizes, fillers having 0.1-5 μ m average particle diameter, a yield improver, etc., in the prepared slurry, forming a sheet of paper and coating the formed base paper having -0.35 to 0.20g dynamic wetting value with a coating composition (at 40-75wt.% solid concentration) obtained by blending 5-50 pts.wt. adhesive such as casein or polyvinyl alcohol, as necessary, a defoaming agent, a mold releasing agent, etc., to 100 pts.wt. pigment such as kaolin and adding 0.5-20 pts.wt. colloidal silica having 1-200nm average particle diameter thereinto in an amount of 2-50g/m² (dry weight) based on one surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-199491

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)8月30日

D 21 H 19/38
17/67

7003-4L D 21 H 1/22
7003-4L 3/78

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 印刷用塗被紙の製造方法

⑮ 特 願 平1-344299

⑯ 出 願 平1(1989)12月26日

⑰ 発 明 者 安 田 普 道 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内
⑰ 発 明 者 福 田 繁 宏 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内
⑰ 発 明 者 小 田 勝 弘 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内
⑰ 出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目9番8号
⑰ 代 理 人 弁理士 蓮 見 勝

明 細 書

1. 発明の名称 印刷用塗被紙の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) バルブ繊維を調製、配合した後に抄紙して得る原紙上に、顔料及び接着剤を主成分とする塗被組成物を塗布してなる印刷用塗被紙の製造方法において、該原紙の動的濡れ値が0.35~0.20gであり、且つ該塗被組成物中にコロイダルシリカが顔料100重量部に対して0.5~20重量部配合されていることを特徴とする印刷用塗被紙の製造方法。

(2) 原紙が平均粒子径 0.1~5 μ mの填料を主成分填料として含有する請求項(1)記載の印刷用塗被紙の製造方法。

(3) コロイダルシリカの平均粒子径が1~200nmである請求項(1)記載の印刷用塗被紙の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、印刷用塗被紙の製造方法に関し、

特に剛度が優れ、且つ光沢、平滑性、白色度及び表面強度に優れた印刷用塗被紙を製造する方法に関する。

「従来の技術」

一般に塗被紙と呼ばれるものは、原紙表面に顔料及び接着剤を主成分とする塗被組成物を塗被して製造されるが、その製造方法或いは用途により、キャストコート紙、アート紙、コート紙、微塗工紙等の印刷紙用塗被紙や感熱記録紙、感圧記録紙、静電記録紙、インクジェット用紙、タック紙等の特殊紙用塗被紙等に分類され、その殆どがパンフレット、カレンダー、週刊紙、書籍、包装用紙や各種情報用紙等として利用されている。

特に、近年パンフレット、カレンダー、週刊誌、書籍、包装用紙等の印刷物の急増に伴い、印刷用塗被紙の需要が著しく伸びているが、その一方で、印刷物のビジュアル化、カラー化、高級化、及び軽量化や薄物化が進み、印刷用塗被紙の光沢度、白色度、平滑性の向上は勿論のこと、高級感を伴う剛度(紙腰)等の改善要望が高まっている。

また、印刷技術の進歩と共に高速印刷が行われるようになり、そのような印刷技術に付随して、或いは薄物化とも相俟って印刷作業適性の優れた紙質の強い印刷用塗被紙が要望されている。

ところが、印刷用塗被紙の塗被組成物用顔料として一般に用いられている、例えばサチンホワイト、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、デラミカオリン、焼成カオリン、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、タルクや各種プラスチックビグメント等の顔料は、いずれも微粒子顔料であるために比表面積が大きく、そのために表面強度の低下をもたらしたり、或いは、一部の顔料を除いて殆どの顔料は剛度を低下させるという難点をもっている。

そこで、表面強度を向上させるために、一般的には、接着剤をより多く配合する方法が取られるが、その一方で、印刷時の吸水性が低下し、インキ着肉不良を招き高品位な印刷ができないうえに、白紙光沢や平滑性を低下させるという問題が生じていた。

「発明が解決しようとする課題」

上記の如き実情から、本発明者等は剛度に優れ、しかも、光沢度、白色度、平滑性及び表面強度の優れた印刷用塗被紙を得る方法について鋭意研究を重ねた結果、特定の原紙上にコロイダルシリカを特定量配合してなる塗被組成物を塗被して仕上げた塗被紙は前記の如き品質特性において、極めて優れた特性を示すことが判り、遂に本発明を完成するに至った。

「課題を解決する為の手段」

本発明は、パルプ繊維を調整、配合した後抄紙して得る原紙上に、顔料及び接着剤を主成分とする塗被組成物を塗布してなる印刷用塗被紙の製造方法において、該原紙の動的濡れ値が $-0.35 \sim -0.20$ であり、且つ該塗被組成物中にコロイダルシリカが顔料100重量部に対して $0.5 \sim 20$ 重量部配合されていることを特徴とする印刷用塗被紙の製造方法である。

「作用」

一般に、塗被紙の基材となる原紙は、目的とす

また、従来の剛度の改良技術については、例えば、原紙においては、パルプ繊維のNKPを高率配合にして抄紙する方法、プラスチックビグメント等の特殊な填料を配合して嵩高に仕上げる方法、澱粉等のサイズプレス液の濃度を上げて付着量を多くする方法等によりなされている。他方、塗被組成物においては、サチンホワイト等の配向性のある顔料や特殊なプラスチックビグメント等を配合する方法、澱粉やガラス転移温度の高いラテックス等の接着剤を高率配合する方法、或いは、塗被液（塗被組成物の水分散液）の濃度を高濃度化して塗工する方法等の手段が行われている程度である。しかし、これらの方法ではいずれも、前述の如き剛度の改善要望に対して十分に応えるだけの技術であるとはいえず、また、一方で、表面強度を低下させたり、或いは光沢度や平滑性及び白色度をも低下させるという欠点を有している。

即ち、光沢度、白色度、平滑性及び表面強度等を低下させることなく、剛度を改善し得る方法については未解決の状態のままである。

る紙品質に応じてLKP、NKP、機械パルプ、故紙等が適宜配合されたパルプスラリーに、更に、各種填料、サイズ剤、歩留向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤、染料、その他の各種抄紙用内添助剤が必要に応じて適宜添加されて、長網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機、丸網抄紙機やヤンキー抄紙機等によってシートが形成、乾燥されることによって紙として仕上げられる。

而して、本発明の方法はパルプ繊維を配合し抄紙して得た原紙上に、顔料及び接着剤を主成分とする塗被組成物を塗被してなる印刷用塗被紙において、剛度に優れ、しかも、光沢度、白色度、平滑性及び表面強度等の優れた印刷用塗被紙を得るために、塗被液の原紙層への浸透を抑制することを目的として、原紙の動的濡れ値を特定し、且つ塗被組成物を構成する成分として、コロイダルシリカを特定量配合し、その塗被組成物を該原紙上に塗被するものであって、原紙及び塗被液の2つの特定条件の相乗作用によって初めて所望とする優れた効果が得られるのである。

即ち、本発明は、原紙の動的濡れ値が $-0.35 \sim -0.20$ g、より好ましくは $-0.25 \sim -0.15$ gの範囲に調整された原紙上に、顔料100重量部に対してコロイダルシリカを0.5～20重量部配合してなる塗被組成物を塗被することを特徴とする印刷用塗被組成物の製造方法である。

ここに、コロイダルシリカは印刷用塗被組成物としては、従来殆ど使用されていなかったのに対し、本発明は、コロイダルシリカを使用し、その配合割合を特定して塗被液を調製するものである。

その配合割合は、塗被紙の品質や用途に応じて多少の変化はあるが、通常は、塗被組成物中の顔料100重量部に対して固形分で0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部の範囲で用いられる。因みに、0.5重量部未満であると、本発明の所望の効果を達成することができず、他方、20重量部を越え、塗被紙の紙質は高まるものの、その向上効果は飽和状態となり、経済上からも好ましくない。

なお、コロイダルシリカの製造方法については

イオン交換樹脂法、解膠法、加水分解法等の各種の方法があるが、一般的にはイオン交換樹脂を用いる方法で行われることが多い。例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂に通して、 $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ のモル比が10:1～300:1、好ましくは15:1～100:1 (MはNa、K、Li、NH₄からなる群より選ばれたイオンである)のアルカリを用いて安定化したゲルを作り、次にこれを加熱熟成して、粒子径が1～300nm程度まで成長させてコロイダルシリカを製造する方法等があり、さらには300～1000nm程度の大きさのコロイダルシリカを製造する方法もある。

また、シリカ粒子の表面基の一部をアルミニウムで処理し、pHに対して安定なコロイダルシリカを製造する方法等もあるが、本発明ではこれらの製造方法について特に限定するものではない。

なお、コロイダルシリカの粒子径については、特に限定するものではないが、例えば、その平均粒子径が1～200nmのもの、より好ましくは3～150nm程度のものが望ましい。因みに、1nm未満

の場合には、塗被紙の紙質は高まるものの、白紙光沢の低下や、或いは塗被液の安定性が低下して塗工適性の悪化を誘発する。一方、200nmを越えると、紙質や表面強度の向上効果が低下し、所望の効果が得られない。なお、コロイダルシリカの平均粒子径は、電子顕微鏡法によって測定し、求めたものである。

コロイダルシリカの粒子形状についても特に限定するものではなく、球状のもの、或いはその球状の粒子が連鎖状に結合して細長い形状を有するもの等があり、何れも好ましく使用できるものである。また、一般に使用されているコロイダルシリカは、シラノール基を有し、通常はシリカ粒子が互いに反発し合ってアニオン性の電荷を負っているものであるが、そのシリカ粒子の表面又は内部にAl、Zn、Pb(例えば塩基性アルミニウム化合物)等の多価金属化合物やカチオン性有機化合物を含有せしめてカチオン性に荷電したコロイダルシリカも使用することができる。以上、本発明で用いられるコロイダルシリカは、上述の如き

ものであり、一般に市場で入手できるコロイダルシリカでも好適に使用できるものである。

次に、コロイダルシリカの配合方法は、特に限定するものではないが、例えば、顔料分散スリッブ中に添加する方法、顔料や接着剤等が混合されている塗被液中に添加する方法、或いは、予め接着剤の中にコロイダルシリカを添加しておき、接着剤と共に塗被組成物として配合する方法等が挙げられる。

このように、本発明は塗被組成物としてコロイダルシリカを配合することの重要性を見出したものであるが、試験の過程で剛度の顕著な改良効果が発現されたり、されなかったりして改良効果の不安定なケースが見られた。

そこで、その要因について、更に鋭意検討を重ねた結果、原紙の濡れ性を調整し、特定の動的濡れ値(濡れ性を示す1つの指標)を有する原紙上に、上述の如きコロイダルシリカが配合されてなる塗被液を塗被することによって、これらの組合わせによる相乗効果によって、剛度が極めて顕著

に向上し、しかも、光沢度、白色度、平滑性及び表面強度の優れた印刷用塗被紙が得られることを見出したのである。

原紙の濡れ性を知る方法としては一般的にステキヒトサイズ度やコップ吸水度等が挙げられる。しかしながら、これらの方法では、所望の剛度や平滑性等との間に必ずしも相関性を見出すことができなかった。そこで、本発明者等は上記の如き目的に適う原紙の濡れ性を知る方法について鋭意検討を重ねた結果、動的濡れ性試験器(WET-3000/レスカ製)を採用する方法を見出したのである。

即ち、本発明の方法で使用される原紙は、上記動的濡れ性試験器を用いて測定して得た動的濡れ値を特定するものである。ここに、原紙の動的濡れ値とは水に対する時間的な付着力(性)の大きさの変化を濡れの尺度として表すもので、具体的には、 3×5 cmの試験片を16mm/秒の速さで水中12mmの深さに10秒間浸漬したときの時間的濡れの大きさ(付着力)を測定するものである。濡れの大きさ(動的濡れ値と呼称する)はその値が小さ

い程、濡れ難く、値が大きくなる程、濡れ易いことを示すものである。

この濡れ値について、さらに検討を加えた結果、本発明で用いられる原紙としては、この試験器で測定される時間的な濡れ値として水浸漬後2秒後の濡れ値が本発明の方法で特定される塗被組成物との組合わせて印刷用塗被紙の剛度は勿論のこと、光沢度、白色度、平滑性及び表面強度に対して極めて大きな影響を与えることが判った。

即ち、本発明で使用される原紙は、その動的濡れ値が $-0.35 \sim -0.20$ g、より好ましくは $-0.25 \sim -0.15$ gの範囲に調整されているものである。因みに、 0.20 gを越えると原紙の濡れが大きくなり過ぎ、原紙内への水(水性物)の浸透が速くなり、塗被液を原紙上に塗被した場合、原紙上に留まる水性系塗被組成物の量が減少する。その結果として、塗被組成物による原紙面の被覆が十分に行われないために、光沢、平滑性及び剛度が低下する。他方、 -0.30 g未満になると、原紙の濡れが不足し、塗被液と原紙の馴染みが低下する。即ち、塗

被液を原紙上に塗被した場合、塗被液の不動化時間が長くなり、塗被液の不動化がそれだけ遅くなるために、塗被紙の乾燥性の低下やコート量ムラ等の原因となり、或いは接着剤等の原紙への浸透が不十分となるために、原紙と塗被層との接着強度が低下するといった難点が生じる。

なお、原紙の動的濡れ値を調整する方法としては、例えば、ロジン系、石油樹脂系、アルキルケテンダイマー系、アルケニル無水コハク酸系及び無水ステアリン酸系等の各種内添サイズ剤をバルブ繊維が配合され分散してなるバルブスラリー中に添加する方法、或いは、原紙表面にサイズプレス、ゲートロール、ヒルブレード、スプレー等の方法で、例えば玉蜀黍、馬鈴薯、タピオカ、小麦等の原料から得られる各種澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド等及びこれらの誘導体又は変成物を含む水溶性ポリマーを塗布し表面サイズする方法等によって行うことも可能である。勿論、表面サイズする方法においては、これ等の水溶性ポリマー

と併用して、或いは単独でアルキルケテンダイマー系、スチレン-アクリル系、 α -オレフィン-無水マレイン酸系、スチレン-無水マレイン酸系等の各種合成サイズ剤や顔料、その他の表面処理剤等を適宜組合わせて使用することができる。

また、その他の調整方法として、バルブ組成、叩解条件、填料や紙力剤等の種類と添加量、pH条件、乾燥条件等があり、個々の抄紙条件により適宜選択して決定されるものである。

本発明のように、コロイダルシリカを印刷用塗被組成物として配合することによって、剛度が向上し、しかも、光沢度、白色度、平滑性及び表面強度の優れた印刷用塗被紙が得られることについては全く予想もされないことであった。このように優れた効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、塗被組成物として配合するコロイダルシリカと塗被紙の基材となる原紙の動的濡れ値を調整することによる相乗効果が大きく貢献したものと考えている。さらには、塗被組成物の主成分の1つとして接着剤があるが、この接着

剤の中に、ミクロな粒子で、且つ接着能力のあるコロイダルシリカが分散することによって、接着力がより増大し、或いは、接着剤の均一で良好な皮膜が作られ、強固な塗被層が形成されるためである等が推定される。

ところで、本発明の塗被組成物中にコロイダルシリカを配合することによって得る印刷用塗被紙の基材となる原紙には、必要に応じて填料を含有せしめることもできる。その填料の中にあって、平均粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の填料を主成分とする填料を含む原紙において、特に剛度の改善効果が顕著で、且つ平滑性や不透明度等の優れた印刷用塗被紙が得られるため、上記の特定範囲の平均粒子径をもつ填料は、本発明において好ましく使用することができる。

填料の種類は特に限定するものではなく、当業界で一般公知公用の内添用填料が使用できる。例えば、タルク、カオリン、クレー、焼成カオリン、デラミカオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニ

ウム、二酸化チタン、珪酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ホワイトカーボン、アルミノ珪酸塩、シリカ、ペントナイト等の鉱物質填料やポリスチレン樹脂微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、微小中空粒子等の有機合成填料（プラスチックピグメント）の中から一種又は二種以上を適宜選択して使用でき、さらに故紙やブロークなどに含まれる填料も有効に使用できる。

勿論、パルプスラリー中にはこれらの他に、従来から使用されている各種のアニオン性、カチオン性、ノニオン性又は両性の歩留向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤等の抄紙用内添助剤が必要に応じて適宜添加される。例えば硫酸バンド、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ及び塩基性塩化アルミニウム、塩基性ポリ水酸化アルミニウム等の塩基性アルミニウム化合物や水に易分散性のアルミナゾル等の水溶性アルミニウム化合物、或いは各種澱粉類、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアミン、ポリアミド・ポリアミン、ポリエチレンオキシド、植物ガム、尿素ホルマ

リン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ポリビニルアルコール、ラテックス、ポリアミド樹脂、親水性架橋ポリマー粒子分散物等及びこれらの誘導体又は変性物やペントナイト等の化合物が挙げられる。また、染料、pH調整剤、ビッチコントロール剤、スライムコントロール剤、消泡剤等を必要に応じて適宜添加することもできる。

一方、パルプ繊維としては、その製法や種類等について特に限定するものではなく、例えば、KP、SP、AP法等によって得られる針葉樹パルプや広葉樹パルプ等の化学パルプやSCPの他にBCTMP、CTMP、CGP、SGP、TMP、RGP等の各種機械パルプやDIP等の故紙パルプ或いは麻パルプ等の非木材パルプ繊維や合成パルプ等が適宜組み合わせられて使用される。

なお、本発明において使用される原紙は、その米坪が $20 \sim 400 \text{ g/m}^2$ 程度のものが用途、目的に合わせて適宜使用できる。

また、本発明の原紙は、その抄紙方法が、例えば抄紙pHが4.5付近で行う酸性抄紙であるか、

或いは炭酸カルシウム等のアルカリ性填料を主成分として含み、抄紙pHが約6の弱酸性～約9の弱アルカリ性で行う、所謂中性抄紙であるか等については特に限定するものではなく、全ての抄紙方法によって得られた原紙を対象とする。

次に、本発明における塗被組成物を得る方法について述べる。

本発明の対象とする印刷用塗被紙は、前述のようにして得られた原紙上に、顔料及び接着剤を主成分とする塗被組成物を塗被して製造されるものであるが、その塗被組成物は品質設計に応じて、顔料及び接着剤が適宜配合されて調製される。

即ち、本発明で用いられる顔料としては、通常の一般塗被紙に用いられている顔料、例えばカオリン、デラミカオリン、水酸化アルミニウム、サチンホワイト、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、焼成カオリン、タルク、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ホワイトカーボン、アルミノ珪酸塩、ペントナイト等の鉱物質顔料やボ

リスチレン樹脂微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、及び微小中空粒子やその他の有機系顔料等の中から塗被紙の品質目標に応じて一種又は二種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

次に、本発明で用いられる接着剤としては、例えばカゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或いはこれらの各種重合体ラテックスをカルボキシル基等の官能基含有単量体で変性したアルカリ溶解性或いはアルカリ非溶解性の重合体ラテックス、ポリビニルアルコール、オレフィン-無水マレイン酸樹脂、メラミン樹脂等の合成樹脂系接着剤、カチオン澱粉、酸化澱粉、酵素変性澱粉、熱化学変性澱粉等の各種澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース

ース誘導体等の如き通常の塗被紙用接着剤の一種又は二種以上が適宜選択して使用される。

なお、一般に接着剤は顔料100重量部に対して5~50重量部、より好ましくは10~30重量部程度の範囲で調節される。又、塗液中には必要に応じて消泡剤、着色剤、離型剤、流動変性剤等の各種助剤が適宜配合されるが、塗被層の固化を促進する助剤として、例えばアミン、アミド、ポリアクリルアミド等や亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等の多価金属化合物を顔料に対して0.1~10重量部程度添加してもよい。

更に、上記の如き材料を用いて構成される塗被組成物は、一般に固形分濃度が40~75重量%、好ましくは45~70重量%程度の範囲に調製される。

原紙上に塗被組成物を塗被して塗被層を形成するに当たっては、該塗被組成物の一度塗りの層とするか、或いは、下塗り層及び上塗り層に分けて多層構造にするかは特に限定するものではない。なお、多層構造の場合下塗り、上塗り層の塗被組成物が同一である必要はなく、要求される品質レ

ベルに応じて適宜調整することが可能である。

また、塗被層を形成する方法としては、一般に公知公用の塗被装置、例えばブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、リバーシブルコーター、バーコーター、カーテンコーター、ダイスロットコーター、グラビアコーター、チャンプレックスコーター、ブラシコーター、サイズプレスコーター等の装置が適宜用いられる。これらの装置はオンマシン或いはオフマシンコーターの形として慣用の方法で用いられるものであって、特に限定されるものではない。

原紙への塗被量は、通常乾燥重量で片面当たり2~50g/m²程度であるが、得られる塗被紙の白紙品質、印刷適性等を考慮すると5~30g/m²程度の範囲で調節するのが望ましい。

また、このようにして得られた印刷用塗被紙は、水分が通常3~10重量%程度の範囲に乾燥された後、オン又はオフのスーパーキャレンダー等に通過して加圧仕上げが行われる。

かくの如き印刷用塗被紙の製造方法は、あらゆる

等級及び種類の紙製品に応用ができる。例えば、パンフレット、カレンダー、週刊紙、書籍用紙、包装用紙等として利用されているグラビア用紙、キャストコート紙、アート紙、コート紙、微塗工紙等の印刷紙等は勿論のこと、感熱記録紙、感圧記録紙、静電記録紙、インクジェット用紙等の情報用紙やクック紙等の特殊紙等に適用可能であるが、これらの塗被紙の中にあって、剛度や表面強度に対する要望の強い印刷用塗被紙において、極めて顕著に所望の効果が得られるものである。

「実施例」

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらの範囲に限定されるものではない。なお、特に断らない限り例中の部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

実施例1

〔原紙の調製〕

NBKP(フリーネス/csf:470 ml) 5部、LBKP(フリーネス/csf:470 ml) 75部とコート紙ブロック20部を配合したパルプスラリーに、填料として平

均粒子径が $4.0\mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム (ソフトン-1200/備北粉化工業社製) 20部を添加し、これに硫酸バンド0.5部、カチオン性クビオカ澱粉 (アミロファックス T-2200/松谷化学工業社製) 0.5部及びアルキルケテンダイマー (SPK-902/荒川化学社製) 0.1部を攪拌しながら添加した。次に、このパルプスラリーを白水で希釈した後、アニオン性ポリアクリルアミド (パーコール155/アライドコロイド社製) 0.02部を添加して pH9.0、濃度 0.9% の紙料を調製した。このようにして得た紙料を長網抄紙機を用いて抄紙し、乾燥シートを得た。

次いで、酸化澱粉 (エース A/王子コーンステーチ社製) の水溶液に無水マレイン酸系の表面サイズ剤 (AK-400/ミサワセラミックケミカル社製) を混合比100:2で混合し、調製して得た濃度5%の澱粉水溶液をサイズプレス装置を用いて、先に調製したシートに、乾燥後の重量が $2\text{g}/\text{m}^2$ となるようにサイズプレス処理をした。乾燥後、米坪が $64\text{g}/\text{m}^2$ 、動的濡れ値が -0.13g の原紙を

なるようにスーパーキャレンダーで加圧処理を行い、両面塗被紙を得た。

このようにして得られた印刷用塗被紙について、下記の方法により測定及び品質評価を行った。得られた結果を表-1に示した。

(剛度の測定)

JIS P8143に準じてクラーク剛度 (こわさ) を測定した (mm)。値が大きいく程、剛度が高い。

(光沢度の測定)

JIS P8142 に準じて測定した (%)。値が大きいく程、光沢がよい。

(平滑度の測定)

エヤマイクロ式平滑度試験器であるスムースター平滑度計 (東英電子工業社製) を用いて測定した (mmHg)。値が小さい程、平滑性がよい。

(白色度の測定)

JIS P8142 に準じて測定した (%)。値が大きいく程、白色度が高い。

(表面強度の評価)

R1印刷適性試験機 (明製作所製) を用いて

得た。

なお、填料の平均粒子径は、セディグラフX線透過式粒度分布測定装置 (島津製作所製) を用いて測定し、累積重量が50重量%に達するときの粒子径の値を平均粒子径とした。

(塗被紙の調製)

カオリン (UM-90/EMC社製) 70部、軽質炭酸カルシウム (TP-222 HS/奥多摩工業社製) 30部、苛性ソーダ0.2部、粒子径が $10\sim 20\text{nm}$ で球状のコロイダルシリカ (スノーテックス20/日産化学工業社製) 2部及びポリアクリル酸ソーダ 0.2部を用いてコーレス分散機で分散し、さらに酸化澱粉 (エース A) 4部、スチレン-ブタジエンラテックス13部及びシリコン系消泡剤0.05部、ステアリン酸カルシウム 0.2部を添加し、攪拌混合して、固形分濃度60%の塗被液を調製した。

上記の如くして得た塗被液を前記原紙に乾燥重量で片面当たり $16\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターを使用して両面塗被を行い、 150°C のエヤーホイルドライヤーで乾燥後、紙の密度が1.20に

印刷を行い、下記の評価基準で目視評価した。

◎: ピックの発生がなく、優れる。

○: ピックの発生が殆どなく、良好。

△: ピックが僅かに発生し、やや劣る。

×: ピックが多数発生して劣る。

実施例2~3

実施例1において、コロイダルシリカの2部配合に代えて、5部 (実施例2)、及び10部 (実施例3) 配合として塗被液を調製した以外は実施例1と同様にして両面塗被紙を得た。このようにして得られた印刷用塗被紙を実施例1と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

実施例4~8

実施例2において、コロイダルシリカを代えて、粒子径が約 5nm で球状のコロイダルシリカ (BMA/日産エカノーベル社製) 5部 (実施例4)、A ℓ で処理された粒子表面を有し、粒子径が $10\sim 20\text{nm}$ で球状のコロイダルシリカ (スノーテックスC) 5部 (実施例5)、粒子径が $40\sim 50\text{nm}$ で球状のコロイダルシリカ (スノーテックス20L) 5部

(実施例6)、粒子径が70~100nmで球状のコロイダルシリカ(スノーテックスZL)5部(実施例7)、及び粒子径10~20nmの球状の粒子が40~300nmの長さで連続状に結合して細長い形状をしたコロイダルシリカ(スノーテックスUP)5部(実施例8)配合にして、それぞれ塗被液を調製した以外は実施例2と同様にして両面塗被紙を得た。また、得られた塗被紙について実施例2と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。なお、上記のコロイダルシリカの中で銘柄がスノーテックスで始まる各製品はいずれも日産化学工業社製である。

実施例9

(原紙の調製)

実施例2において、原料を平均粒子径が1 μ mの軽質炭酸カルシウム(TP-121-6S/奥多摩工業社製)と平均粒子径が7.8 μ mのタルクの混合原料(混合比4:1)20部添加に代え、且つアルキルケテンダイマーの0.1部添加を0.03部添加とした以外は実施例2と同様にして紙料を調製し、

添加し、これにロジンサイズを1.5部及び硫酸バンドを3部添加して、pH4.9、濃度0.9%の紙料を調製した。このようにして得た紙料をツイーンワイヤー抄紙機を用いて抄紙し、乾燥シートを得た。

次に、表面サイズ剤を添加しないで調製した酸化澱粉水溶液を用いて、乾燥後の重量が2g/m²となるようにサイズプレス処理をし、米坪が64g/m²、動的濡れ値が-0.24gの原紙を得た。

(塗被紙の調製)

上記原紙に実施例2と同様にして塗被し、印刷用塗被紙を得た。また、実施例2と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

実施例12

(原紙の調製)

実施例11において、原料のタルク単独配合を、そのタルクと平均粒子径が1.9 μ mのカオリンの混合原料(混合比1:1)20部配合に代えた以外は実施例11と同様にして紙料を調製し、米坪64g/m²、動的濡れ値が-0.17gの原紙を得た。

米坪が64g/m²、動的濡れ値が0.12gの原紙を得た。

(塗被紙の調製)

コロイダルシリカの配合方法を変更して、コロイダルシリカを予め酸化澱粉の中に添加して塗被液を調製し、上記原紙に塗被した以外は実施例2と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、実施例2と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

実施例10

実施例9において、コロイダルシリカを実施例7で使用のコロイダルシリカ5部配合に代えて塗被液を調製した以外は実施例9と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、実施例9と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

実施例11

(原紙の調製)

NBKP(フリーネス=csf:460 ml)5部、LBKP(フリーネス=csf:440 ml)75部とコート紙ブロック20部を配合したパルプスラリーに、タルクを20部

(塗被紙の調製)

上記の原紙に実施例11と同様にして塗被し、印刷用塗被紙を得た。また、実施例11と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例1

実施例2において、コロイダルシリカを無配合にて塗被液を調製した以外は実施例2と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、実施例2と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例2

比較例1において、酸化澱粉4部配合を8部配合にして塗被液を調製した以外は比較例1と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、比較例1と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例3

実施例2において、コロイダルシリカを粒子径が約1000nmのシリカ(サイロイド150/富士デグイソン化学社製)5部配合に代えて塗被液を調製

した以外は実施例2と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、実施例2と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例4

実施例9において、コロイダルシリカの無配合にて塗被液を調製した以外は実施例9と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、実施例9と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例5

実施例11において、コロイダルシリカの無配合にて塗被液を調製した以外は実施例11と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、実施例11と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例6

実施例12において、コロイダルシリカの無配合にて塗被液を調製した以外は実施例12と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、実施例12と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例9

(原紙の調製)

実施例2において、アルキルケテンダイマーの0.1部添加を0.01部添加に代えた以外は実施例2と同様にして紙料を調製し、乾燥シートを得た。

次に、表面サイズ剤を添加しないで調製した酸化澱粉水溶液を用いて乾燥後の重量が2g/m²となるようにサイズプレス処理し、米坪が64g/m²、動的濡れ値が0.31gの原紙を得た。

(塗被紙の調製)

上記原紙に実施例2と同様にして塗被し、印刷用塗被紙を得た。また、実施例2と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例10

(原紙の調製)

実施例11において、ロジンサイズの1.5部添加を0.02部添加に代えた以外は実施例11と同様にして紙料を調製し、米坪が64g/m²、動的濡れ値が0.24gの原紙を得た。

した。

比較例7

(原紙の調製)

実施例2において、アルキルケテンダイマーの0.1部添加を0.25部添加に代えた以外は実施例2と同様にして紙料を調製し、乾燥シートを得た。

次に、酸化澱粉と表面サイズ剤(AK-400)との混合比を100:15に変更し、調製して得た澱粉水溶液を用いて、乾燥後の重量が2g/m²となるようにサイズプレス処理し、米坪が64g/m²、動的濡れ値が-0.42gの原紙を得た。

(塗被紙の調製)

上記原紙に実施例2と同様にして塗被し、印刷用塗被紙を得た。また、実施例2と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

比較例8

比較例7において、コロイダルシリカを実施例7で使用のコロイダルシリカ5部配合に代えて塗被液を調製した以外は比較例7と同様にして印刷用塗被紙を得た。また、比較例7と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

(塗被紙の調製)

上記原紙に実施例11と同様にして塗被し、印刷用塗被紙を得た。また、実施例11と同様にして品質評価を行い、得られた結果を表-1に示した。

表-1

	クラーク剛度 (mm)	光沢度 (%)	平滑度 (mmHg)	白色度 (%)	表面強度
実施例1	181	69	3.0	80.1	○
実施例2	184	70	3.1	80.5	◎
実施例3	186	69	4.0	80.4	◎
実施例4	184	68	2.6	80.0	◎
実施例5	184	70	3.2	80.4	◎
実施例6	183	71	3.1	80.6	◎
実施例7	184	72	3.7	81.0	○
実施例8	186	71	2.9	80.6	◎
実施例9	181	69	3.8	81.5	◎
実施例10	179	71	4.0	81.3	○
実施例11	185	70	3.0	80.2	○
実施例12	184	69	2.8	80.6	○
比較例1	174	68	4.7	78.8	○
比較例2	182	61	5.6	75.1	◎
比較例3	170	75	4.0	84.3	×
比較例4	169	67	5.1	79.3	△
比較例5	176	68	4.5	78.6	○
比較例6	170	66	6.0	78.7	△
比較例7	185	69	4.2	79.8	△
比較例8	183	70	4.3	80.4	△
比較例9	174	64	6.0	79.1	◎
比較例10	176	64	5.8	79.4	○

「効果」

表-1の結果から明らかなように、本発明の実施例によって得られた塗被紙は剛度及び表面強度に優れ、しかも、光沢、平滑性、白色度に優れた印刷用塗被紙であった。

特許出願人 神崎製紙株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第5区分
 【発行日】平成9年(1997)3月25日

【公開番号】特開平3-199491
 【公開日】平成3年(1991)8月30日
 【年通号数】公開特許公報3-1995
 【出願番号】特願平1-344299
 【国際特許分類第6版】

D21H 19/38

【F1】

D21H 1/22 B 7633-3B

手続補正書

平成8年4月9日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許第944299号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区銀座4丁目7番5号

名 称 新王子製紙株式会社

代表者 大 岡 昌 雄

3. 補正命令の日付 白発

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

5. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁、第8行～第9行目に、
 「繊維工紙等の印刷紙用塗紙紙や感熱記録紙、」とある記載を、「繊維工紙等の印刷用塗紙紙や感熱記録紙、」と補正する。
- (2) 明細書第6頁、第1行～第2行目に、
 「放紙等が適宜配合されたパルプスラリーに、」とある記載を、「古紙等が適宜配合されたパルプスラリーに、」と補正する。
- (3) 明細書第17頁、第12行～第15行目に、
 「RGP等の各種機械パルプやDIP等の放紙パルプ或いは麻パルプ等の非木材パルプ繊維や合成パルプ等が適宜配合合わせて使用される。」とある記載を、「RGP等の各種機械パルプやDIP等の古紙パルプ或いは麻パルプ等の非木材パルプ繊維や合成パルプ等が適宜配合合わせて使用される。」と補正する。
- (4) 明細書第23頁、第13行～第16行目に、
 「次いで、酸化糊粉(エースA/王子コーンスターチ社製)の水溶液に無水マレイン酸系の表面サイズ剤(AK-400/ミサワセラミックケミカル社製)を配合比100:2で混合し、」とある記載を、1 次いで、予め温度28℃、95℃、30分間反応して得た酸化糊粉(エースA/王子コーンスターチ社製)の水溶液に無水マレイン酸系の表面サイズ剤(AK-400/ミサワセラミックケミカル社製)を配合比100:2で混合し、」と補正する。
- (5) 明細書第25頁、第17行目に、
 「JIS P8142に準じて測定した(%)。」とある記載を、「JIS P8143に準じて測定した(%)。」と補正する。

- 以 上 -